

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008293731     \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1990-180732/199024  
XRAM Acc No: C90-078441  
XRPX Acc No: N90-140447

Hole transporting cpd. capable of forming thin films - for use in photoconductors and electroluminescent devices has high hole transport mobility

Patent Assignee: NIPPON MITSUBISHI OIL CORP (MISQ ); NIPPON OIL KK (NIOC ); SHIKATANI Y (SHIK-I)

Inventor: KATAOKA N; KURODA N; MATSUURA K; SHIKATANI Y

Number of Countries: 006 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 372979	A	19900613	EP 89312802	A	19891208	199024 B
CA 2004880	A	19900609				199034
JP 2282263	A	19901119	JP 89222840	A	19890831	199101
JP 2282264	A	19901119	JP 89317962	A	19890831	199101
US 5116708	A	19920526	US 89447649	A	19891208	199224
CA 2004880	C	20010213	CA 2004880	A	19891207	200112

Priority Applications (No Type Date): JP 89222840 A 19890831; JP 88309940 A 19881209; JP 89317962 A 19890831

Cited Patents: 1.Jnl.Ref; A3...9044; EP 52961; NoSR.Pub

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 372979	A				Designated States (Regional): DE FR GB
-----------	---	--	--	--	--

US 5116708	A		8	G03G-005/087	
------------	---	--	---	--------------	--

CA 2004880	C	E		C08G-073/02	
------------	---	---	--	-------------	--

Abstract (Basic): EP 372979 A

A hole transporting cpd. of formula (I) is new. R1-5 = H or a 1-20C hydrocarbon residue; Ar1-2 = a divalent hydrocarbon residue; l = 0 or more; m = 1 or more; and n = 2 or more.

Also claimed are (i) a photoconductor contg. the cpd. (I), and (ii) an electroluminescent device contg. the cpd. (I).

The cpd. (I) is prepd. by the polycondensation of cpds. (V) and (VI) R4COR5 (VI).

USE/ADVANTAGE - The cpd. (I) is a thermoplastic resin which is solvent - soluble and is malted on heating. It is mouldable and can be formed into thin films of uniform thickness without using a polymer binder. As a result it gives a layer with high hole transport efficiency. (11pp)

Abstract (Equivalent): US 5116708 A

Hole transporting material comprises an aniline deriv. of formula (I), where R1-R5 are each H or 1-20C hydrocarbon gp.; Ar1 and Ar2 are each a divalent hydrocarbon gp.; lambda is at least 0; m is at least 1 and n is at least 2. Cpd. (I) is pref. prpd. by polycondensation of a cpd. of formula (5) and a cpd. of formula R4COR5 (6). The hole transporting material is in the form of a thin film. USE/ADVANTAGE - For an electroluminescent device. The material has good hole transporting ability and processability.

Title Terms: HOLE; TRANSPORT; COMPOUND; CAPABLE; FORMING; THIN; FILM; PHOTOCONDUCTOR; ELECTROLUMINESCENT; DEVICE; HIGH; HOLE; TRANSPORT; MOBILE

Derwent Class: A26; A85; E14; G08; L03; P84; S06; U14; X12  
International Patent Class (Main): C08G-073/02; G03G-005/087  
International Patent Class (Additional): C07C-211/54; H01B-001/12;  
H05B-033/26

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-J08; A12-L05B; E07-A01; E07-D04B; E10-B01A2;  
E10-B01A3; G06-F03A; L03-A02D; L03-C04; L03-G05B

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A01A1; U14-J; X12-D01C

Plasdoc Codes (KS): 0015 0016 0037 0206 0211 0224 0226 0231 1276 1278 1503  
1510 1517 1545 1559 1566 3123 1719 1745 1747 2043 2064 2152 2172 2318  
2378 2382 2386 2394 2396 2427 2439 2507 2513 2551 2555 2560 2575 2585  
2589 2654 2718 2728 3278 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 02& 04- 05& 075 080 139 14- 151 157 163 174 178 179 180 183 184  
185 191 206 262 293 316 332 344 346 355 398 402 405 408 409 417 419  
42- 427 431 435 437 44& 47& 477 506 509 512 516 518 532 537 546 55&  
57& 575 583 589 596 623 627 658 659 681 689 694 724 725 726

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* C216 C316 D011 D012 D013 D019 D021 D022 D023 D029 D210 D299 D400  
D499 D711 D799 D810 D899 E100 E112 E199 E400 E499 E510 E599 E600  
E699 F012 F019 F111 F199 F431 F499 G010 G011 G012 G013 G015 G016  
G019 G020 G021 G022 G029 G040 G100 G112 G113 G221 G299 G331 G430 H1  
H102 H103 H142 H143 H342 H343 H542 H543 H602 H642 H643 J522 J523  
J562 J563 K441 K499 L951 L999 M1 M111 M112 M113 M119 M121 M122 M123  
M124 M125 M126 M129 M132 M135 M139 M143 M149 M150 M210 M211 M212  
M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232  
M233 M240 M272 M273 M280 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316  
M322 M323 M331 M333 M340 M342 M373 M392 M393 M412 M413 M414 M510  
M512 M513 M520 M522 M523 M533 M540 M710 M903 Q346 Q454 R043 05257

Ring Index Numbers: 05257

Derwent Registry Numbers: 0247-U; 0273-U

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-282263

⑥ Int. Cl.<sup>5</sup>G 03 G 5/07  
C 08 G 73/02  
H 01 B 1/12

識別記号

NTC

D

庁内整理番号

6906-2H  
8830-4J  
7364-5G

⑬ 公開 平成2年(1990)11月19日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全9頁)

⑭ 発明の名称 ホール輸送材料

⑰ 特 願 平1-222840

⑱ 出 願 平1(1989)8月31日

優先権主張 ⑳ 昭63(1988)12月9日㉑ 日本(J.P.)㉒ 特願 昭63-309940

⑳ 発 明 者 鹿 谷 裕 神奈川県川崎市中原区小杉町2-228  
 ㉑ 発 明 者 片 岡 直 紀 神奈川県川崎市中原区新城中町17-25  
 ㉒ 発 明 者 黒 田 信 行 神奈川県横浜市神奈川区白幡上町185-2  
 ㉓ 発 明 者 松 浦 一 雄 東京都大田区東雪谷2-22-18  
 ㉔ 出 願 人 日本石油株式会社 東京都港区西新橋1丁目3番12号  
 ㉕ 代 理 人 弁理士 齊藤 武彦 外1名

明細書の浄書(内容に変更なし)

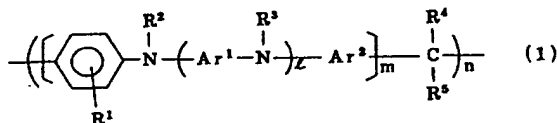
明 細 書

## 1. [ 発 明 の 名 称 ]

ホール輸送材料

## 2. [ 特 許 請 求 の 範 囲 ]

(1) 下記一般式(1)で表わされる化合物からなるホール輸送材料。



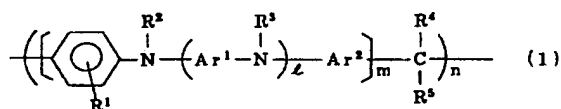
(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>はそれぞれ水素または炭素数1~20の炭化水素残基を示し、それぞれ同一でも異なつてもよく、

Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>はそれぞれ2価の芳香族炭化水素残

基を示し、

Lは0以上、mは1以上、nは2以上の整数を示す)

(2) 下記一般式(1)で表わされる化合物からなる光導電性材料。

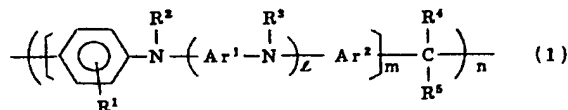


(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>はそれぞれ水素または炭素数1~20の炭化水素残基を示し、それぞれ同一でも異なつてもよく、

Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>はそれぞれ2価の芳香族炭化水素残基を示し、

Lは0以上、mは1以上、nは2以上の整数を示す)

(3) 下記一般式(1)で表わされる化合物からなるエレクトロルミネッセントデバイス用ホール輸送材料。



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  はそれぞれ水素または炭素数 1~20 の炭化水素残基を示し、それぞれ同一でも異なつてもよく、

$Ar^1$  および  $Ar^2$  はそれぞれ 2 価の芳香族炭化水素残基を示し、

$m$  は 0 以上、 $n$  は 1 以上、 $p$  は 2 以上の整数を示す)

## 2 [ 発明の詳細な説明 ]

### [ 産業上の利用分野 ]

本発明は新規なホール輸送材料に関する。

### [ 従来技術および発明が解決しようとする課題 ]

エレクトロニクス分野の発展により、各種エレクトロニクスデバイスを作成する上で、電子もしくはホール(正孔)のいずれか一方の電荷キャリアのみを効率良く輸送できる材料が求められている。

ホールのみを高効率で輸送するホール輸送材は、電子写

真感光体として現在広く用いられており、さらに有機エレクトロルミネッセントデバイスへの応用が期待されている。

例えば有機光導電性材料(Organic Photoconductor、OPCと略称する)は、近年、電子写真などへの応用を中心に感光体材料として急速に注目をあびてきている。

OPCは感光体として用いた場合、感光体中のキャリア輸送材としての役割を果たすものである。

OPCは加工性における利点を持つていること、デバイス化が容易なこと、さらには電荷の受容性および保持性の良さ、コスト面の有利さなど数多くの特徴を備えていることから単なる無機材料を用いた感光体の代替のみならず、新しい性能を有したOPC感光体の開発に向け精力的に研究が行なわれている。

従来、OPCとしては、各種の有機光導電性化合物が公知であり、トリフェニルアミン誘導体、ピラゾリン誘導体、

- 3 -

オキサジアゾール誘導体、インドリン誘導体、カルバゾール誘導体などの各種の低分子量有機化合物がその代表例として挙げられる。

これらの各種OPCはそれ自体が低分子量化合物であるため、成形不可能であり、感光体に要求される大面積化も不可能であるため、例えば、ポリカーボネートの様な透明な高分子量重合体をマトリックスポリマーとしてその中に混合、分散させることによりOPC感光体を調製してきた。

このため、マトリックスポリマー中のOPC含有濃度には制約があり、高濃度になるとマトリックス中におけるOPCの均一な分散性が低下し、OPCを高濃度で使うことが困難であつた。したがって、OPC感光体中におけるキャリア輸送能力にも限界が生じ、高いキャリア輸送能力を達成することができない等の問題点があり、すぐれた光導電性を有したOPCの開発が望まれていた。

- 5 -

- 4 -

また、エレクトロルミネッセントデバイス(ELD)は、大面積化可能な面状発光体として古くから注目されてきた。近年、OA機器の普及と小型軽量化に伴い、表示装置として液晶ディスプレイが広く採用されるようになり、そのバックライトとしてELDへの期待が高まっている。

ELDは薄型、軽量の面状発光体であり、画面のチラツキがなく、視野角が広く、低消費電力である等の特徴を有しているが、従来から実用化されているELDは、衝突励起型といわれる発光機構で作動するために、200V前後の高い交流駆動電圧が必要となり、しかも発光効率が低く、低輝度であるという欠点があつた。

C. W. Tang (Appl. Phys. Lett. 51 (12)、913 (1987))らは従来の発光機構と異なる注入型の有機薄膜ELDを試作し、これまでの交流電圧駆動の衝突励起型ELDの欠点を克服できることを示した。注入型ELD

- 6 -

は、基本的には電子注入電極とホール注入電極との間に発光層をはさんだサンドイッチ構造となつてゐるが、C. W. Tangらは、発光層とホール注入電極との間に、さらにアリールアミン系の有機ホール輸送層を蒸着することにより設け、また電子注入電極としては仕事関数の小さいMg等の金属を用いることにより、数10V程度の低い直流電圧で駆動でき、発光ダイオード並の高輝度の発光を実現できることを示した。直流低電圧駆動で高輝度の有機薄膜ELDを作成するための重要な構成要素は、有機ホール輸送層であることは明らかであり、実用化レベルの、より高性能なELDを得るためには、ホールの輸送能力が高く、均一から薄膜化容易なホール輸送材が求められている。特に工業的に大面積のELDを作成するには、膜厚が一定でピンホール等の欠陥がない信頼性の高いホール輸送材薄膜を形成することが必要となるが、従来用いられている蒸着等の手

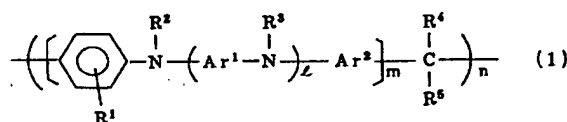
- 7 -

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ はそれぞれ水素または炭素数1~20の炭化水素残基を示し、それぞれ同一でも異なつてもよく、

$Ar^1$ および $Ar^2$ はそれぞれ2価の芳香族炭化水素残基を示し、

$l$ は0以上、 $m$ は1以上、 $n$ は2以上の整数を示す)

また、本発明は、下記一般式(1)で表わされる化合物からなる光導電性材料に関し、



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ はそれぞれ水素または炭素数1~20の炭化水素残基を示し、それぞれ同一でも異なつてもよく、

$Ar^1$ および $Ar^2$ はそれぞれ2価の芳香族炭化水素残基

- 9 -

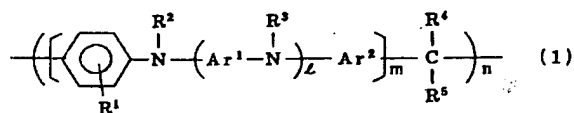
法ではこれらの要求を満足しているとはいえない。

このように、従来のホール輸送材料には種々の問題点が存在していたのである。

[課題を解決するための手段]

以上の問題点を解決すべく鋭意検討した結果、本発明者らは驚くべきことに、下記一般式を有する高分子量重合体が著しくすぐれたホール輸送能と加工性を有すること、すなわち、従来のOPCならびにELD用ホール輸送材に代表されるホール移動材料の問題点を一気に解決した新規な高分子量ホール輸送材料を見出し本発明を完成するに至つたものである。

すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表わされる化合物からなるホール輸送材料に関する。

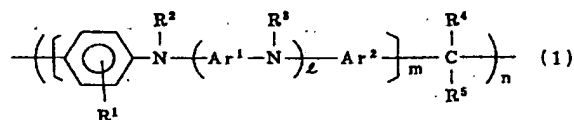


- 8 -

を示し、

$l$ は0以上、 $m$ は1以上、 $n$ は2以上の整数を示す)

さらに、本発明は、下記一般式(1)で表わされる化合物からなるエレクトロルミネッセントデバイス用ホール移動材料に関する。



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ はそれぞれ水素または炭素数1~20の炭化水素残基を示し、それぞれ同一でも異なつてもよく、

$Ar^1$ および $Ar^2$ はそれぞれ2価の芳香族炭化水素残基

を示し、

$l$ は0以上、 $m$ は1以上、 $n$ は2以上の整数を示す)

以下、本発明を詳述する。

- 10 -

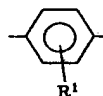
本発明でいうホール正孔輸送材料とは、電荷キャリアのうち主としてホールのみを輸送しうる材料をいう。

本発明はホール輸送材料は、一般式(1)からなることを特徴とする。

一般式(1)で表わされる化合物において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は、それぞれ水素または炭素数1~20、好ましくは1~12の炭化水素残基を示すものである。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は互いに同一でも異なつてもよい。具体的には、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ としては特に、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*n*-ヘキシル基等のアルキル基、また、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基などのアルコキシフェニル基、トリル基、エチルフェニル基等のアルキルフェニル基、フェニル基などの各種のアリール基、アラルキル基およびその誘導体等に例示される炭化水素残基または

Hであることが望ましく、 $R^4$ 、 $R^5$ としては、特にメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*n*-ヘキシル基等のアルキル基、また、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基のアルコキシフェニル基、トリル基、エチルフェニル基等のアルキルフェニル基、フェニル基、クロロフェニル基、ニトロフェニル基等の各種のアリール基、アラルキル基およびその誘導体、フリル基、ピリジル基等に例示される炭化水素残基またはHであることが望ましい。

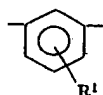
また、一般式(1)で表わされる化合物における $Ar^1$ 、 $Ar^2$ は、2価の芳香族炭化水素残基を示すものであり、 $Ar^1$ と $Ar^2$ は同一でもまた異なつてもよい。具体的には $Ar^1$ としては、一般式(2)、(3)、(4)



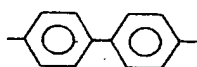
(2)

- 1 1 -

- 1 2 -



(3)



(4)

( $R^1$  は一般式(1)と同様)

で示される官能基、例えば、*p*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-ビフェニレン基、メチル-*p*-フェニレン基、エチル-*p*-フェニレン基、メトキシ-*p*-フェニレン基、メチル-*m*-フェニレン基、エチル-*m*-フェニレン基、メトキシ-*m*-フェニレン基等の各種のフェニレン基およびその誘導体であることが好ましい。

また $Ar^2$ としては、前記一式(2)、(3)および(4)で示される各種のフェニレン基およびその誘導体に加え、1,5-又は2,7-ナフチレン基、1,4-、1,5-又は2,6-アントラキノニレン基、2,4-又は2,7-フルオレノニレン基、

2,7-フルオレニレン基、ビレニレン基、2,7-フエナントラキノニレン基、2,7-(9-ジシアノメチレン)フルオレノニレン基、ジベンゾトロポンジイル基、ジシアノメチレンジベンゾトロポンジイル基、ベンズアントロニレン基等に例示される2価の単環式又は縮合多環式芳香族炭化水素残基、また、2-フェニルベンゾオキサゾールジイル基、2-フェニルベンズイミダゾールジイル基、カルバゾールジイル基、2-フェニルベンゾチアゾールジイル基、2-フェニルベンゾトリアゾールジイル基、ジベンゾチオフェンジイル基、ジベンゾチオフェノキサイドジイル基、9-アクリドンジイル基、キサントンジイル基、フェノキサジンジイル基などの2価の複素環基等に例示される2価のヘテロ原子含有縮合複素環式芳香族炭化水素残基であることが望ましい。

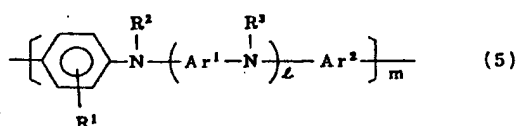
$n$ は0以上の整数であり、通常0~50、好ましくは0

- 1 3 -

- 1 4 -

～10、さらに好ましくは0～5である。mは1以上であり通常1～50、好ましくは1～30である。nは2以上、通常2～1000、好ましくは20～200であり、実質的に線状構造を有するものである。(1)式の両末端は特に特定されないが通常、核置換水素である。

これらの一般式(1)で表わされる化合物は、通常一般式(5)で表わされる化合物と一般式(6)で表わされる化合物またはその重合体とを重合させることによつて製造されるが、製造法は何ら限定されるものではない。



(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、L、m については一般式(1)と同様である)

- 15 -

は-20℃から使用した溶媒の沸点、反応時間は10分から100時間、好ましくは1時間から50時間で反応を行うことができる。

なお、これらのN,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン系化合物のうち代表的なものとしては、N,N'-ジメチル-N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジエチル-N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジプロピル-N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミンなどを挙げることができる。

また、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン系化合物以外の一般式(5)で表わされる化合物も常法により製造されるものであり、例えば遷移金属触媒の存在下、芳香族アミン類と芳香族ヒドロキシ化合物を有機溶媒中で反応させる方法、フタル酸エステルを原料として用いる方法などが挙げられ、これらの具体的方法としては、特開昭

一般式(5)で表わされる化合物としては、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン系化合物、N-フェニル-N'- (4-フェニルアミノ)フェニル-p-フェニレンジアミン系化合物などが例示される。

一般式(5)で表わされる化合物のうち、mが2以上のものは通常、一般式(5)で表わされるm=1の場合の化合物をマンガン化合物、第2鉄塩等の酸化剤を用いた酸化カップリング反応または電解酸化重合等の方法を用いることにより製造される。例えば、一般式(5)で表わされる化合物がm≥2のN,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン系化合物の場合、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミンを、エタノール、アセトン、アセトニトリル、エーテル、ベンゼンなどの溶媒中で、塩化第2鉄を触媒として酸化カップリング反応により製造することができる。

このときの反応温度は-50℃から100℃、好ましく

- 16 -

55-38311号、Journal of polymer Science Part C 22 p.451 (1968) 等に記載されている。

一般式(6)で表わされる化合物としては、例えばアルデヒド、アルデヒドの重合体、ケトン等の各種のカルボニル化合物が例示される。

アルデヒドのうち代表的なものとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、アクリルアルデヒド、シナムアルデヒド、アニスアルデヒド、ニコチンアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、クロロベンズアルデヒド、フルフラールなどを挙げることができる。

また、アルデヒドの重合体とは、一般式(6)で表わされるアルデヒドを濃厚溶液にして自己縮合させたり、酸触媒の存在下で縮合させて得られる重合体を表わし、該重合体は本発明の共重合体を合成する際の反応条件下で容易に加

- 17 -

- 18 -

水分解してアルデヒド単量体を生成するものを表わす。代表的なものとしては、ホルムアルデヒドの重合体であるパラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの三量体であるパラアルデヒドなどが挙げられる。

ケトンとしては例えばアセトン、エチルメチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキシルアセトン等があげられる。

一般式(5)で表わされる化合物と一般式(6)で表わされる化合物との重縮合は両者が可溶な有機溶媒中で0℃～200℃の温度で酸またはアルカリ触媒を用いて行うことができる。酸触媒の例としては硫酸、塩酸、リン酸、過塩素酸、五酸化二リン等の無機酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸を挙げることができる。これらの酸触媒は単独で用いてもまた二種以上を併用してもよい。また、好ましい有機溶剤の例としてはエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジ

オキサン等のエーテル類、クロロホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ニトロベンゼン等のニトロ化合物、アセトニトリル、プロピレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。反応時間は1分ないし500時間、好ましくは5分ないし200時間の範囲で適宜選ぶことができる。

本発明においては、かくして得られる一般式(1)で表わされる化合物は、溶媒に可溶で、かつ加熱により溶融させることが可能な熱可塑性樹脂であつて、加工性に優れており任意の形状の各種の成形体とすることができ、しかも成形体の機械的強度も高い特長を有すること、また一般式(1)で表わされる化合物は高いホール(正孔)輸送能力をもあわせて有することを見出した。したがつて、本発明における一般式(1)で表わされる化合物を用いたホール輸送材料

- 19 -

は、それ自体が成形加工性に富んでいるため、サブミクロンオーダーの厚さの均一薄膜の作成が可能であり、またマトリックスポリマーを必要としないため、従来のこの種のホール輸送材料に比べ極めて高いホール輸送能を有するのである。本発明のホール輸送材料は各種の用途に应用可能であり、例えば電子写真感光体材料に代表される光導電性材料や、あるいはELD用ホール輸送材料として好適であり、それ自体で大面積が可能でかつ高ホール輸送能を示すすぐれた特性を得ることができる。

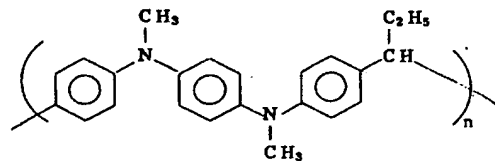
#### 〔実施例〕

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例 1.

窒素置換された100ml三ツ口フラスコにN,N'-ジメチル-N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン1.00g

を入れニトロベンゼン15ml、酢酸6mlを加えて溶解させた後、硫酸120μl、プロピオンアルデヒド250μlを加えて50℃で撹拌しながら140時間反応させた。反応溶液をNaOH 30mlを含むエタノール300mlにあげ、赤褐色の沈殿物をろ過し、エタノール、蒸留水で洗浄した後乾燥して0.85gの赤褐色粉末を得た。得られた粉末の<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、IR(第1図)を測定したところ下記の構造を有することが判明した。



<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>6</sub>) : (ppm) 6.82~7.20 (m), 3.65 (m), 2.97 (m), 2.02 (m), 0.92 (t)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : (ppm) 147.4, 143.7,

- 21 -

- 22 -



137.4、128.4、122.6、118.6、51.8、

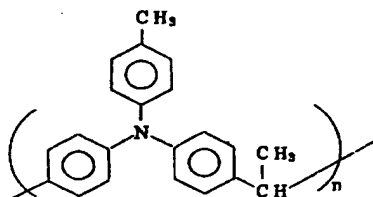
40.4、28.9、12.9

得られたポリマーをクロロホルムに溶解した後、キャスト法により銅板上にポリマーフィルムを形成し、タイム・オブ・フライト法(TOF法)を用いて電荷キャリア移動度を測定したところ、 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ のホール移動度を示した。

## 実施例 2

実施例1においてN,N'-ジメチル-N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミンのかわりにN,N'-ジトリル-N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン1.5gを用いたことを除いては、同様の操作により、反応を行つたところ、1.1gの淡灰白色の粉末を得た。実施例1と同様にして、TOF法により、電荷キャリア移動度を測定したところ  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  を得た。

- 23 -



実施例1と同様にして電荷キャリア移動度を測定したところ、 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ のホール移動度を示した。

## 実施例 4.

実施例3において反応時間を4時間から8時間に変えたことを除いては、同様の操作により、反応を行つたところ、2.6gの白色粉末を得た。得られた粉末のGPC溶出曲線のピークトップ分子量は約33000、重合度約100であつた。

実施例1と同様に電荷キャリア移動度を測定したところ  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  を得た。

〔発明の効果〕

- 25 -

## 実施例 3.

窒素置換された100ml三ツロフラスコにN-トリルジフェニルアミン2.5gを入れニトロベンゼン20mlを加えて溶解させた後、p-トルエンスルホン酸40mg、パラアルデヒド0.6mlを加えて80℃で4時間反応させた。反応液をエタノール300mlにかけ、灰白色の沈殿物をろ過し、エタノール、蒸留水で洗浄した後、さらにクロロホルム-エタノール系で再沈殿により精製、乾燥して2.6gの白色粉末を得た。得られた粉末のGPC測定の結果、溶出曲線のピークトップ分子量約9000(重合度約31)の高分子量体であつた。また、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ (第2図)、IRを測定したところ下記の構造を有することが判明した。

- 24 -

本発明の光導電性材料はそれ自体が成形自在であり、かつ、成形体の機械的強度にもすぐれ、しかも高いホール輸送能などのすぐれた特性を有する。

## 4.〔図面の簡単な説明〕

第1図は実施例1で得た共重合体の赤外吸収スペクトル図を示す。

第2図は実施例3で得た共重合体の $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル図を示す。

特許出願人 日本石油株式会社

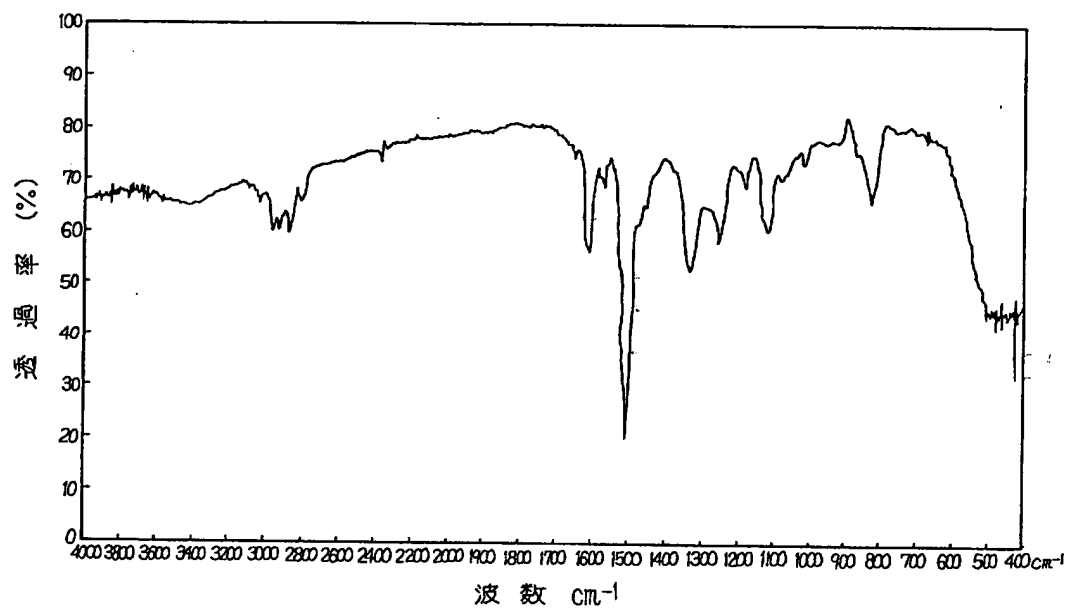
代理人 弁理士 齊藤武彦

" " 川瀬良治

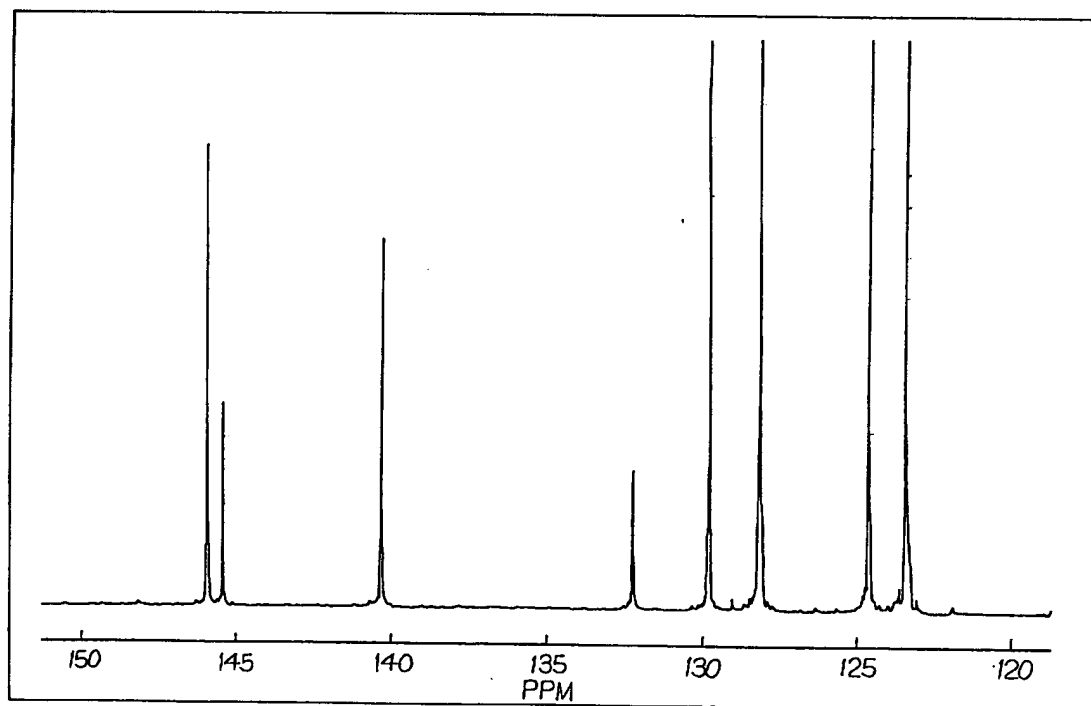
- 26 -

図面の浄書（内容に変更なし）

第1図



第2図



手 続 補 正 書

平成1年9月27日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第222840号

2. 発明の名称

ホール輸送材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (444) 日本石油株式会社

4. 代 理 人

107  
住所 東京都港区赤坂1丁目1番18号  
赤坂大成ビル(電話582-7161)

氏名 弁理士 (7175) 齊 藤 武 彦



5. 補正の対象

願書に添付の手書き明細書及び図面の浄書

6. 補正の内容

別紙のとおり、但し明細書及び図面の内容の補正

